

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-83311

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 01 B 33/14識別記号 庁内整理番号  
6526-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ゲルおよび成形物の製造方法

⑯ 特 願 昭60-221906

⑰ 出 願 昭60(1985)10月7日

⑱ 発 明 者 若 松 英 一 東京都品川区北品川3丁目6-46-801

⑲ 出 願 人 若 松 英 一 東京都品川区北品川3丁目6-46-801

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ゲルおよび成形物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 強塩基と強酸との反応で生じる塩の少くとも一種類と強塩基と弱酸との反応で生じる塩の少くとも一種類との加える量の比および総計の塩の加える量によって一定時間は流動性を保ち、その後急激に増粘してゲル化するように制御が可能であることを特徴とする水性シリカゾルおよび水性シリカゾルと粉粒物とから成るスラリのゲルおよび成形物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は水性シリカゾルのゲル化方法および水性シリカゾルと粉粒物とから成るスラリの成形方法に係る。

水性シリカゾルはシリカ( $\text{SiO}_2$ )の超微粒子を水中に分散させたコロイド溶液で、コロイド粒は表面を活性なシラノール基で覆い、ナトリウムイオ

ン( $\text{Na}^+$ )等で粒子相互の衝突や付着を防いで、安定なゾルを形成している。この水性シリカゾルは繊維、鉄鋼、鋳造、触媒、耐火物、電子等の工業で、極めて多岐に亘る分野で使われている。とりわけ、鋳物、耐火物、触媒等では鋳物砂、耐火砂、その他粉粒物の固結用バインダ(粘結剤)として使用されているが、本発明はこれらの分野の新しい用法による、ゲルおよび成形物を製造する方法である。

## 〔従来の技術〕

水性シリカゾルを瞬時にゲル化させる方法として、金属塩水溶液を加えることはすでに広く知られている。しかし、水性シリカゾルと粉粒物とのスラリをゲル化剤の添加から一定時間は流動性を保ち任意の時間後に急激に増粘、ゲル化させて成形物を製造することは行われなかった。従来、流動性のスラリを任意の時間後に急激にゲル化させ、成形物を作るには、特公昭33-8264、51-32579等で広く知られているショウプロセスやユニキャスト法で用いるように、アルキル

(たとえばエチル)シリケートを酸性触媒下で加水分解して成るアルコール性シリカゾルがpHの変化で急激にゲル化する性質を利用していた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

アルコール性シリカゾルを多量に使用する作業場では触媒の酸、溶媒のアルコールが作業環境を汚染し、作業者の保健衛生上および治工具、器物、装置等を腐蝕し、保守管理上全く好ましくない。さらに、高価なアルキルシリケートとアルコール類は成形物のコストを高めることになり、需要拡大を阻げる一因ともなっていた。

本発明で使用する水性シリカゾルは従来からの市販品そのものであり、酸またはアルコール類を全く含まない。従って、作業環境の汚染、作業者の保健衛生面および治工具、器物、装置等の保守管理面での支障は全くなく、極めて安全に作業でき、さらに低コストで成形物を作製できるので需要の拡大が大いに期待できる。

また、一定時間は流動性を保ち、任意の時間後に急激にゲル化させる。すなわち、ゲル化時間を

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ ,  $(\text{HCOO})_2\text{Zn}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  等である。

弱塩基性を呈する水性シリカゾルに上記の塩基性塩を添加しても飽和溶液のように高濃度でかつ大過剰量でない限りゲル化することなく、安定なゾル状態を保つ。しかし、中性塩にあっては5~10%程度の水溶液であっても、“ある量”以上の量を添加すると増粘し、2~3分後に流動性を失い極めて軟かいゲル状を呈するが、“ある量”を少しでも下回る量では若干増粘するが長時間安定なゾル状を呈する。すなわち、添加量に対し臨界的挙動を示す。また、ゲル化する場合も徐々に粘性を増してついに流動性を失うという状態であって、「一定時間は流動性を保ち、その後急激に増粘し、ゲル化する」のではないことならびに流動性ある時間が短かすぎて制御が困難であること等から極めて取扱いにくく実用的でない。

本発明は少なくとも一種類以上の中性塩と少なくとも一種類以上の塩基性塩の混合比および上記混合物(以下複合ゲル化剤という)の水性シリカゾル

制御することを不可能視されていた水性シリカゾルのゲル化時間の制御を可能にした。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は強塩基と強酸との反応で生じる塩(塩の水溶液はほぼ中性を示す。以下中性塩という)と強塩基と弱酸との反応で生じる塩(塩の水溶液は弱塩基性を示す。以下塩基性塩という)との加える量の比および総計の塩の加える量によって、水性シリカゾルまたは水性シリカゾルと粉粒物とのスラリーを任意の時間後にゲル化させる、あるいは型内腔で成形することを特徴とするゲルおよび成形物の製造方法である。

本発明で使用する中性塩を構成する陽イオン群は $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$  等であり、陰イオン群は $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{NO}_3^-$  等であり、それら中性塩は例えば $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  等である。また、塩基性塩を構成する陽イオン群は中性塩のそれと同様であり、陰イオン群は $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$  等であり、それら塩基性塩は例えば $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,

への添加量を調節することによって、ゲル化時間を凡そ20分間以内で任意に制御することが出来るゲルおよび成形物の製造方法である。

〔作用〕

本発明で使用する複合ゲル化剤はゲル化能の大きい中性塩と極めて弱い塩基性塩の混合物であり、中性塩の増加はゲル化時間の短縮に、塩基性塩の増加は延長に作用し、総計の塩の添加量の増加はゲル化時間の短縮と増粘からゲル化までのスピードアップに作用し、減少はその逆の結果となる。しかし、ゲル化能の大小の単なる組合せによって、本発明がなされているものではない。詳細な作用機構については未だ明らかではないが、用いる塩のそれぞれのゲル化能の特徴を十分に把握し、組合せてゲル化時間の制御が可能となったのである。

〔発明の効果〕

本発明のゲルおよび成形物の製造方法はアルコール性シリカゾルをpHの変化でゲル化させる従来法に比べて、ゲル化時間をより任意に制御でき、なおかつ、廉価な材料で成形物を製造しうる、即

ち安価である等の利点を有する。本発明の実施に  
 当って、用いる塩のそれぞれの作用および効果を  
 十分に認識し、各因子を組合せることによって、  
 ゲル化時間を任意に制御できることはゲル化剤添  
 加量を単に増減してゲル化時間を調節する従来法  
 に比べて優れている点である。

#### 〔実施例〕

以下に本発明の実施例をもって具体的に説明す  
 るが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例 1

中性塩（表中 N-1 と表示、10% KCl 水溶液）  
 および塩基性塩（B-1 と表示、10%  $\text{CH}_3\text{COOK}$   
 水溶液）とを同一ビーカーに採り、よく振とうして  
 均一にした複合ゲル化剤を水性シリカゾル（日産  
 化学機製 商品名「スノーテックス 30」）20  
 g の入っているビーカー内に投入し、ガラス棒で攪  
 拌した。混合液は当初低粘度であるが、一定時間  
 後に増粘し、急激に流動性を失いゲル化した。中  
 性塩と塩基性塩の混合比および添加量、ゲル化時  
 間を表 1 に示す。比較のために中性塩または塩基

性塩単独の場合も併記する。

表 1

ゲル化剤			ゲル化 時間	
中性塩 N	塩基性塩 B	N+B		
N-1 4.0g	B-1 2.0g	6g	2分	
" 3.0	" 3.0	6	5	*
" 2.0	" 4.0	6	7	*
" 3.0	" 1.0	4	3	
" 2.0	" 2.0	4	6	*
" 1.0	" 3.0	4	10	*
" 1.5	" 0.5	2	5	
" 1.0	" 1.0	2	10	*
" 0.5	" 1.5	2	15	
" 4.0	0	4	2	
" 3.0	0	3	3	
" 2.0	0	2	20分以上	20分後でも流動性あり
0	B-1 4.0	4	20分以上	20分後でも流動性あり

#### 実施例 2

実施例 1 の表 1 で \* 印を付した 5 点について、ジ

ルコンサンドとジルコンフラワー同重量の混合砂  
 を 7.5 g 加えてスラリーとし、5 × 5 × 1 cm 枠内  
 に流込み、成形物を得た。ゲル化時間と成形物に  
 ついて表 2 に示す。

表 2

ゲル化剤			ゲル化 時間	成 形 物
中性塩 N	塩基性塩 B	N+B		
N-1 3.0g	B-1 3.0g	6g	3分	30分後に枠内から取出せる
" 2.0	" 4.0	6	5	30分後に枠内から取出せる
" 2.0	" 2.0	4	5	30分後に枠内から取出せる
" 1.0	" 3.0	4	8	30分後に枠内から取出せる
" 1.0	" 1.0	2	9	30分後に枠内から取出せない

#### 実施例 3 ~ 20

中性塩および塩基性塩に表 3 に示す塩を用いて、  
 実施例 1 および 2 同様のゲルおよび成形物を得た。  
 その結果を表 4 に示す。表 4 中※印は水性シリカ  
 ゾルに触媒化成機製商品名「カタロイド 30」を  
 使用したことを示す。

表 3

中 性 塩	配 号	塩 基 性 塩	配 号
10% $\text{KNO}_3$	N-2	10% $\text{KHSO}_4$	B-2
10% $\text{NaCl}$	N-3	10% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	B-3
10% $\text{NaNO}_3$	N-4	10% $\text{CH}_3\text{COONa}$	B-4
10% $\text{NH}_4\text{Cl}$	N-5	10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	B-5
3% $\text{LiCl}$	N-6	3% $\text{CH}_3\text{COOLi}$	B-6
3% $\text{MgSO}_4$	N-7	3% $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$	B-7
10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	N-8	3% $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	B-8
5% $\text{ZnCl}_2$	N-9	3% $(\text{HCOO})_2\text{Zn}$	B-9

(以下余白)

表 4

実施例	ゲル化剤			ゲル化時間	成 形 物	備 考
	中性塩 N	塩基性塩 B	N+B			
3	N-2 3.0g	B-2 3.0g	6.0g	5分	ゲルのみ	※
4	N-3 3.0	B-4 3.0	6.0	5.5	ゲルのみ	
5	N-5 2.0	B-5 3.0	5.0	6	ゲルのみ	
6	N-4 2.0	B-4 2.0	5.0	5	ゲルのみ	※
7	N-6 0.5	B-6 0.5	4.0	7	ゲルのみ	
8	N-7 0.5	B-3 3.0	3.0	12	ゲルのみ	※
9	N-9 2.0	B-9 2.0	4.0	3	30分後に枠内から取出せる	
10	N-8 2.0	B-8 2.0	4.0	3	30分後に枠内から取出せる	
11	N-7 2.0	B-5 1.0	4.0	4	30分後に枠内から取出せる	※
12	N-1 1.0	B-2 1.0	3.0	8	30分後に枠内から取出せる	
13	N-4 2.0	B-4 2.0	5.0	4	30分後に枠内から取出せる	
14	N-6 0.5	B-6 0.5	4.0	6	30分後に枠内から取出せる	※
15	N-2 1.0	B-2 3.0	4.0	7	30分後に枠内から取出せる	
16	N-3 1.0	B-4 3.0	4.0	6	30分後に枠内から取出せる	
17	N-5 1.0	B-5 2.0	3.5	8	30分後に枠内から取出せる	※
18	N-6 0.5	B-6 0.5	2.5	12.5	30分後に枠内から取出せる	
19	N-9 0.5	B-9 1.0	2.5	15	30分後に枠内から取出せる	
20	N-1 0.5	B-2 2.0	2.5	17	30分後に枠内から取出せる	※
	N-5 0.5	B-5 1.0	2.5			
	N-7 0.5	B-8 0.5				※